

BEST AVAILABLE COPY

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-317272**  
(43)Date of publication of application : **21.11.2000**

(51)Int.Cl. B01D 53/86  
B01J 23/648  
C02F 1/58  
// C02E 1/20

(21)Application number : 11-127776 (71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK  
(22)Date of filing : 07.05.1999 (72)Inventor : IMADA NAOMI  
KATO YASUYOSHI

**(54) METHOD FOR PURIFICATION OF AMMONIA-CONTAINING WASTE WATER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable the easy treatment of NM3-containing waste water by disposing a stage for migrating NM3 into a gaseous phase from the NM3-containing waste water a stage for heating the generated NH3 containing gas and a stage for bringing heated NM3-containing gas into contact with a catalyst to crack NM3 to nitrogen and water.

**SOLUTION:** When this method is applied to the treatment of the waste water discharged from night soil treatment facilities, the night soil waste water 20 is pretreated in an anaerobic digestion tank 1 and a non-dilution aeration tank 2 and is stored in a tank 3, following which the water is introduced via a pump 4 into a preheater 5, where the water is preheated up to about 100°C. The night soil waste

water 20 after the preheating is supplied to a post-stream stripping column 6 where the waste water rises in the column while coming into contact with vapor as a carrier gas 7 and releases NM3. The gas containing the released NM3 is diluted with dilute air 8 at need and is then introduced into a post stream catalyst column 9 where the gas comes into contact with the NM3 cracking catalyst 10 having a denitrification function. The NM3 is oxidized on the catalyst 10 and is cracked to N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O and thereafter, the gas is released into the atmosphere.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-317272

(P2000-317272A)

(43)公開日 平成12年11月21日 (2000.11.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B 0 1 D 53/86  
B 0 1 J 23/648  
C 0 2 F 1/58  
// C 0 2 F 1/20

識別記号

ZAB

F I

B 0 1 D 53/36  
C 0 2 F 1/58  
1/20  
B 0 1 J 23/64

テ-マコト(参考)

Z A B E 4 D 0 3 7  
P 4 D 0 3 8  
B 4 D 0 4 8  
1 0 2 A 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全8頁)

(21)出願番号

特願平11-127776

(71)出願人 000005441

パブコック日立株式会社

東京都港区浜松町二丁目4番1号

(22)出願日 平成11年5月7日(1999.5.7)

(72)発明者 今田 尚美

広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立  
株式会社呉研究所内

(72)発明者 加藤 泰良

広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立  
株式会社呉研究所内

(74)代理人 100076587

弁理士 川北 武長

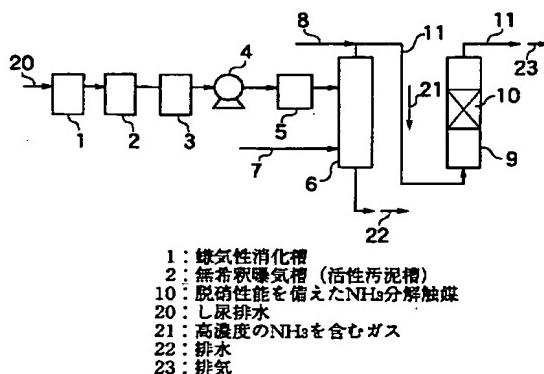
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アンモニア含有排水の浄化方法

(57)【要約】

【課題】 二次公害物質を発生させることのない、NH<sub>3</sub>含有排水の処理方法を提供する。

【解決手段】 NH<sub>3</sub>含有排水の浄化方法において、NH<sub>3</sub>含有排水からNH<sub>3</sub>を放出して気相中に移行させる工程と、この工程で発生したNH<sub>3</sub>を含むガスを加熱する工程と、加熱されたNH<sub>3</sub>含有ガスを、脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒に接触させてNH<sub>3</sub>をN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oに分解する工程とを含むこと。



1: 緩気性消化槽

2: 無希釈曝氣槽(活性汚泥槽)

10: 脱硝性能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒

20: し尿排水

21: 高濃度のNH<sub>3</sub>を含むガス

22: 排水

23: 排気

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 含有排水中の前記  $\text{NH}_3$  を無害化する  $\text{NH}_3$  含有排水の浄化方法において、前記  $\text{NH}_3$  含有排水から  $\text{NH}_3$  を気相中に移行させる工程と、該工程で発生した  $\text{NH}_3$  を含むガスを加熱する工程と、該加熱工程で加熱された  $\text{NH}_3$  含有ガスを、 $\text{NH}_3$  による窒素酸化物の還元活性を有する第1触媒成分と  $\text{NH}_3$  から  $\text{NO}_x$  を生成させる活性を有する第2触媒成分を有する触媒に接触させて前記  $\text{NH}_3$  を窒素と水に分解する工程とを含むことを特徴とする  $\text{NH}_3$  含有排水の浄化方法。

【請求項2】 前記触媒が、チタン (Ti)、タンゲステン (W)、バナジウム (V) およびモリブデン (Mo) から選ばれた1種以上の元素の酸化物と、白金 (Pt)、イリジウム (Ir)、ロジウム (Rh) およびパラジウム (Pd) から選ばれた1種以上の貴金属を担持したシリカ、ゼオライトおよび/またはアルミナを含有する触媒であることを特徴とする請求項1に記載の  $\text{NH}_3$  含有排水の浄化方法。

【請求項3】 前記  $\text{NH}_3$  含有排水から  $\text{NH}_3$  を気相中に移行させる手段が、前記  $\text{NH}_3$  含有排水にキャリアガスを吹込んで  $\text{NH}_3$  をストリッピングする工程であることを特徴とする請求項1または2に記載の  $\text{NH}_3$  含有排水の浄化方法。

【請求項4】 前記  $\text{NH}_3$  含有ガスを加熱する工程が、前記  $\text{NH}_3$  含有ガスをバーナおよび/または各種装置出ロガスと熱交換して該  $\text{NH}_3$  含有ガスを 250~450°C に加熱することを特徴とする請求項1~3の何れかに記載の  $\text{NH}_3$  含有排水の浄化方法。

【請求項5】 前記  $\text{NH}_3$  含有排水が、下水もしくはし尿をはじめとする排水処理施設から排出される  $\text{NH}_3$  含有排水、または石炭焚き、重油焚きもしくは高硫黄含有燃料焚き火力発電所から排出される排ガス中の燃焼灰もしくは  $\text{SO}_2$  ガスを処理する乾式電気集塵装置もしくは湿式脱硫装置から排出される  $\text{NH}_3$  含有排水であることを特徴とする請求項1~4の何れかに記載の  $\text{NH}_3$  含有排水の浄化方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アンモニア含有排水の浄化方法に係り、特に下水、し尿等の排水処理施設をはじめとする処理施設から排出される窒素分を含有する排水、および火力発電所から排出される  $\text{NH}_3$  含有排水に含まれる  $\text{NH}_3$  を効率よく  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  に無害化することができる、 $\text{NH}_3$  含有排水の浄化方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境保全に対する関心が高まり、廃水に含まれる窒素を除去する技術が注目されている。このような従来技術としては、例えば、①水中の有機態窒素をバクテリアを用いて無機化、無害化する生物

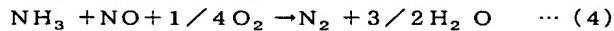
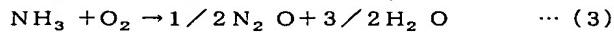
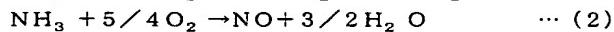
処理方法（水処理工学、206頁など）、②次亜塩素酸ナトリウムを用いて  $\text{NH}_3$  を酸化分解する不連続的塩素処理方法、③ゼオライトを用いて排水中の  $\text{NH}_3$  を吸着させるイオン交換法（水処理工学、519頁など）、④  $\text{NH}_3$  含有排水を空気または蒸気を用いて空気中に放散除去するアンモニアストリッピング方法（環境創造、8、(9)、67(1978)など）が挙げられ、排水中のBODが高い場合には①の生物処理（脱窒）方法が、化学工場の各種プロセスからの排水や排水処理後の排水など、窒素の大部分がアンモニアやアンモニウムイオンなどのアンモニア態窒素である排水の処理には②、③または④の方法が好適に採用されている。

【0003】 しかしながら、上記従来技術には、以下に示す問題があった。すなわち、上記①の方法は、生物反応の反応速度が遅いために、必要反応槽が大きくなり、広い設置スペースが必要となるほか、余剰汚泥が発生するという問題がある。また、②の方法は、 $\text{NH}_3$  を完全に除去するためには次亜塩素酸ナトリウムを化学量論的必要量以上添加しなければならず、残留塩素を処理する必要があり、また有機塩素化合物が生成するという問題がある。さらに③の方法は、ゼオライト再生時に高濃度のアンモニウムイオンを含んだ排水が生じるために、これを処理しなければならないとう問題があり、④の方法には、 $\text{NH}_3$  を気相に移行させた、 $\text{NH}_3$  含有ガスを大気に放散することによる二次公害という問題がある。ところで、上記従来技術の中で、④のストリッピング法は比較的処理が簡単で設備費、運転費が安いために、他の方法に較べて有利である。従って、排水と分離した高濃度の  $\text{NH}_3$  ガスを触媒で酸化分解する方法と組合せて総合的に  $\text{NH}_3$  含有排水中の  $\text{NH}_3$  を無害化する方式が、し尿処理施設等で採用されている。

【0004】 図5は、 $\text{NH}_3$  ストリッピング方法と、該  $\text{NH}_3$  ストリッピング方法で得られた  $\text{NH}_3$  ガスを触媒を用いて酸化分解する方法とを組み合わせた、従来のストリッピング触媒酸化方法の装置系統を示す図である。図においてこの装置は、 $\text{NH}_3$  含有排水から  $\text{NH}_3$  を放散させるストリッピング塔6と、その後流の酸化触媒16を充填した触媒塔9および還元触媒18を充填した触媒塔17とから主として構成されており、タンク3に蓄えられた  $\text{NH}_3$  含有排水は、ポンプ4により予熱器5に導入され、該予熱器5で、例えば100°Cに加熱されたのちストリッピング塔6にその上部から流入し、下部から導入される、キャリアガス7としての例えれば水蒸気と接触し、高濃度の  $\text{NH}_3$  を含むガスが塔上部のダクト11を経て放出される。放出された  $\text{NH}_3$  含有ガスは、必要に応じて希釈空気8で所定濃度に希釈されたのち、後流の、酸化触媒16が充填された触媒塔9に流入し、 $\text{NH}_3$  が下記(1)式に従って分解する。

【0005】 このとき、 $\text{NH}_3$  の分解と同時に下記(2)式および(3)式に示した酸化反応が生じ、 $\text{NO}$

およびN<sub>2</sub>Oが多量に発生する。従って、NH<sub>3</sub>含有排水を確実に処理するためには、前記NH<sub>3</sub>を分解するだけでなく、NH<sub>3</sub>分解時に副生するNOxを除去する必要があり、従来は、上記図5に示したように、NH<sub>3</sub>を分解する酸化触媒を充填した触媒塔の後流に、還元触媒を充填したもう一つの触媒塔を設け、該還元触媒の下



#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術ではNOを除去することはできても、N<sub>2</sub>Oはそのまま大気に放出されていた。N<sub>2</sub>OはCO<sub>2</sub>と同様、地球温暖化の原因物質と言われており、これをそのまま大気に放出したのでは、2次公害のおそれがあるので、近年NH<sub>3</sub>含有排水の無公害処理方法の開発が望まれていた。また、平成5年に海域の富栄養化対策として排水規制が施行されたこともあり、排水中の窒素分を処理するための新しい技術の開発が求められていた。本発明の課題は、上記従来技術の問題点をなくし、簡易でかつ二次公害物質を発生させることのない、NH<sub>3</sub>含有排水の処理方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本願で特許請求する発明は、以下のとおりである。

(1) アンモニア(NH<sub>3</sub>)含有排水中の前記NH<sub>3</sub>を無害化するNH<sub>3</sub>含有排水の浄化方法において、前記NH<sub>3</sub>含有排水からNH<sub>3</sub>を気相中に移行させる工程と、該工程で発生したNH<sub>3</sub>を含むガスを加熱する工程と、該加熱工程で加熱されたNH<sub>3</sub>含有ガスを、NH<sub>3</sub>による窒素酸化物の還元活性を有する第1触媒成分とNH<sub>3</sub>からNOxを生成させる活性を有する第2触媒成分を有する触媒に接触させて前記NH<sub>3</sub>を窒素と水に分解する工程とを含むことを特徴とするNH<sub>3</sub>含有排水の浄化方法。

【0009】(2) 前記触媒が、チタン(Ti)、タングステン(W)、バナジウム(V)およびモリブデン(Mo)から選ばれた1種以上の元素の酸化物と、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)およびパラジウム(Pd)から選ばれた1種以上の貴金属を担持したシリカ、ゼオライトおよび/またはアルミナ(第2成分)を混合して調製した触媒(特開平05-146634号など)が挙げられる。

【0010】(3) 前記NH<sub>3</sub>含有排水からNH<sub>3</sub>を気相中に移行させる手段が、前記NH<sub>3</sub>含有排水にキャリアガスを吹込んでNH<sub>3</sub>をストリッピングする工程であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のNH<sub>3</sub>含有排水の浄化方法。

(4) 前記NH<sub>3</sub>含有ガスを加熱する工程が、前記NH<sub>3</sub>

で、残存NH<sub>3</sub>と生成したNOxを下記(4)式に従つて反応させることにより、前記NOx中のNOを還元除去していた。

#### 【0006】

##### 【化1】

<sub>3</sub>含有ガスをバーナおよび/または各種装置出口ガスと熱交換して該NH<sub>3</sub>含有ガスを250~450℃に加熱する工程であることを特徴とする上記(1)~(3)の何れかに記載のNH<sub>3</sub>含有排水の浄化方法。

【0011】(5) 前記NH<sub>3</sub>含有排水が、下水もしくはし尿をはじめとする排水処理施設から排出されるNH<sub>3</sub>含有排水、または石炭焚き、重油焚きもしくは高硫黄含有燃料焚き火力発電所から排出される排ガス中の燃焼灰もしくはSO<sub>2</sub>ガスを処理する乾式電気集塵装置もしくは湿式脱硫装置から排出されるNH<sub>3</sub>含有排水であることを特徴とする上記(1)~(4)の何れかに記載のNH<sub>3</sub>含有排水の浄化方法。

【0012】本発明において、NH<sub>3</sub>による窒素酸化物の還元活性を有する第1触媒成分とNH<sub>3</sub>から窒素酸化物(NOx)を生成させる活性を有する第2触媒成分とを含む触媒(以下、「脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒」ということがある)とは、本発明者が提案した触媒であって、チタン(Ti)、タングステン(W)、バナジウム(V)およびモリブデン(Mo)から選ばれた1種以上の元素の酸化物(第1成分)と、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)およびパラジウム(Pd)から選ばれた1種以上の貴金属を担持したシリカ、ゼオライトおよび/またはアルミナ(第2成分)を混合して調製した触媒(特開平05-146634号など)が挙げられる。

【0013】上記触媒の第1成分として、例えばTi-V、Ti-Mo、Ti-W、Ti-V-WまたはTi-Mo-Vのいずれかの組み合わせの酸化物を、第2成分として塩化白金酸、硝酸パラジウム、塩化ロジウム等の貴金属をあらかじめゼオライト、多孔質シリカおよび/または多孔質アルミナにイオン交換含浸等によって担持させた組成物を用いることができる。なお、第1成分として銅(Cu)または鉄(Fe)を担持したモルデナイト等のゼオライトを用いてもよい。また第2成分として上記貴金属を担体に担持させることなく、貴金属の塩類として用いることもできる。

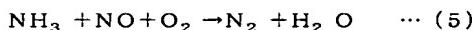
【0014】本発明において、上記触媒の第1成分としては、チタン、タングステンおよびバナジウム(V)から選ばれた1種以上の元素の酸化物が、第2成分としては白金、イリジウムおよびロジウムから選ばれた1種以

上の貴金属を担持したシリカが好適に用いられる。触媒の形状としては、上記組成の触媒をペースト状とし、ラス板や無機繊維布に塗布した板状体、押出し成型したハニカム状、押出し造粒した粒状等、通常脱硝触媒として用いられる形状が好適に採用される。

【0015】図1は、本発明で使用する、脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒の細孔モデルを示したものである。図1において、この触媒の細孔は、NOをNH<sub>3</sub>によって還元する成分が形成するマクロポア内（第1成分）のところどころにシリカの多孔質が形成するミクロポアが存在する構造になっており、そのミクロポア内にNH<sub>3</sub>からNOxを生成させる活性を有する成分（第2成分）が担持されている。NH<sub>3</sub>は触媒内部のミクロポア内に拡散し、第2成分上で上記（2）式に従って酸化されてNOとなり、触媒の外に拡散していく過程でマクロポア内に吸着したNH<sub>3</sub>と衝突して下記（5）式の反応によつてN<sub>2</sub>に還元される。

#### 【0016】

#### 【化2】



このように、本発明で使用される脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒ではNH<sub>3</sub>の酸化反応および生成したNOのNH<sub>3</sub>による還元反応が触媒内部で進行するので、NOや該NO生成過程で発生すると思われるN<sub>2</sub>Oを発生させることなくNH<sub>3</sub>をN<sub>2</sub>に還元することができる。

【0017】本発明において、NH<sub>3</sub>含有排水からNH<sub>3</sub>を気相中に移行させる手段としては、典型的にはNH<sub>3</sub>含有排水中にキャリアガスを吹込んで前記排水中のNH<sub>3</sub>を気相中にストリッピングする方法が用いられる。このとき排水のpHが10以上であればそのまま、またpHが10よりも低い場合は、例えば消石灰、石灰等を加えてpH10以上にしたのち、キャリアガスとして、例えば空気を吹き込み、これによってNH<sub>3</sub>を気相中に放出することが望ましい。キャリアガスは空気のほか水蒸気でもよい。またキャリアガスを用いずに攪拌などの手段によって行うこともできる。

【0018】本発明において、NH<sub>3</sub>含有ガスを加熱する手段としては、例えばバーナ、各種装置出口ガスとの熱交換をはじめとする、通常の予熱方法が採用される。各種装置としては、例えば触媒反応装置が挙げられる。NH<sub>3</sub>含有ガスは、後流の、脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒が充填される触媒層の反応温度が250～450℃、好ましくは350～400℃になるように加熱される。触媒層の反応温度が250℃よりも低いと充分なNH<sub>3</sub>分解活性が得られないばかりか、N<sub>2</sub>Oの副生量が増加する傾向があり、450℃を超えて活性に変化がなくコスト高となる。

【0019】本発明において、処理対象となるNH<sub>3</sub>含有排水とは、例えば下水またはし尿処理施設などから排出される排水や、石炭焚き、重油焚きまたは高硫黄含有

燃料焚きの火力発電所から排出される排ガス中の燃焼灰またはSO<sub>2</sub>ガスを除去するために設置された、乾式電気集塵装置または湿式脱硫装置から排出される排水をはじめとするNH<sub>3</sub>態窒素を含有する排水をいうが、有機態窒素含有排水に含まれる前記有機態窒素を一般的な生物処理によって気相中に移行可能なNH<sub>3</sub>態窒素に分解した排水や、従来のイオン交換法におけるゼオライト再生時に排出される高濃度NH<sub>3</sub>含有排水をはじめとする、有機態窒素を前処理してNH<sub>3</sub>態窒素に変換させた排水であつてもよい。高硫黄含有燃料としては、例えばオリノコタールのエマルジョン燃料があげられる。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】図2に、本発明であるNH<sub>3</sub>含有排水の処理方法をし尿処理施設から排出される排水処理に適用した場合の装置系統を示す。この装置は、し尿排水20を嫌気性雰囲気で消化する嫌気性消化槽1と、該嫌気性消化槽1で消化されたし尿排水を活性汚泥の存在下で曝氣する無希釈曝気槽2と、曝気排水を貯留するタンク3と、該タンク3に貯留された曝気排水を予熱器5に導入するポンプ4と、前記予熱器5で予熱された排水からNH<sub>3</sub>を放散させるストリッピング塔6と、該ストリッピング塔6の後流にダクト11を介して連結された触媒塔9と、該触媒塔9に充填された、脱硝性能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒10とから主として構成されている。7は、キャリアガス、8は、希釈空気である。

【0021】このような構成において、被処理排水であるし尿排水20は嫌気性消化槽1、無希釈曝気（活性汚泥）槽2で前処理されてタンク3に貯留されたのち、ポンプ4を介して予熱器5に導入され、該予熱器5で約100℃まで予熱される。予熱後のし尿排水20は後流のストリッピング塔6に供給され、下部から供給されるキャリアガス7としての蒸気と接触しながら塔内を上昇し、NH<sub>3</sub>を放出する。放出されたNH<sub>3</sub>を含む、例えばNH<sub>3</sub>濃度数万ppmのガスは、必要に応じて希釈空気8で、例えば3～4倍に希釈され、場合によっては図示省略したバーナ等で予熱されたのち後流の触媒塔9へ導入され、脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒10と接触し、NH<sub>3</sub>が前記触媒10上で、例えば250～450℃で酸化し、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oに分解されたのち大気へ放出される。このとき、NH<sub>3</sub>の酸化分解時に発生すると思われるNOは、前記脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒10の前記脱硝機能によってN<sub>2</sub>に還元され、N<sub>2</sub>Oの生成も抑制される。

【0022】本実施例によれば、し尿処理施設から排出されるし尿排水をストリッピング塔6に導入し、該ストリッピング塔6でNH<sub>3</sub>を気相中に移行させ、該気相中に移行したNH<sub>3</sub>を含む、高濃度のNH<sub>3</sub>含有ガスを、脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒10が充填された触媒塔9に導入することにより、前記NH<sub>3</sub>含有ガス中のNH<sub>3</sub>を効率よく分解することができる。このとき副生す

るNO<sub>x</sub>を前記NH<sub>3</sub>によって還元することができるの  
で、NH<sub>3</sub>含有排水を二次公害物質を発生させることなく効率よくN<sub>2</sub>に還元することができる。

【0023】また、本実施例によれば、触媒としてNH<sub>3</sub>によるNO<sub>x</sub>還元活性を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒10を用いたことにより、従来2塔必要であった触媒塔を1塔で省うことができるので装置全体が簡易なものとなる。本実施例において、触媒塔9における触媒反応温度は、250～450℃、好ましくは350～400℃である。

【0024】図3は、本発明を火力発電所から排出されるNH<sub>3</sub>含有排水の処理に適用した場合の装置構成を示す図である。この装置が、図2と異なるところは、嫌気性消化槽1および無希釈曝気槽2に代えてそれぞれ濾過器14および電気透析装置15を設けた点である。

【0025】このような構成において、例えば発電所の空気集塵器から排出される燃焼灰12および脱硫排水13は濾過器14に導入され、固形物が分離された後、電気透析装置15に流入し、ここで濃縮される。このとき濾過器14から排出される濾液中に含まれる硫酸アンモニウムは、別途添加される、例えば消石灰によって水酸化アンモニウムに転換される。得られた水酸化アンモニウム含有排水はタンク3に貯留され、必要に応じて加熱器5で加熱されたのち後流のストリッピング塔6に導入され、NH<sub>3</sub>がストリッピングされる。ストリッピング後のNH<sub>3</sub>を含むガスは、必要に応じて希釈空気8で希釈されたのち触媒塔9に流入し、脱硝性能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒10の存在下でN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oに無害化される。また、このときNOおよびN<sub>2</sub>Oの生成が抑制される。本実施例によれば、火力発電所から排出されるNH<sub>3</sub>含有排水に含まれる前記NH<sub>3</sub>を、二次公害物質を副生することなく効果的に無害化することができる。

#### 【0026】

【実施例】次に本発明の具体的実施例を説明する。

#### 【0027】実施例1

メタチタン酸スラリ(TiO<sub>2</sub>含有量: 30wt%、SO<sub>4</sub>含有量: 8wt%) 6.7kgにパラタングステン酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>10</sub>·W<sub>12</sub>O<sub>46</sub>·6H<sub>2</sub>O) 2.5kg、メタバナジン酸アンモニウム2.33kgを加えてニーダーを用いて混練し、得られたペーストを造粒した後乾燥し、550℃で2時間焼成し、得られた顆粒を粉碎して第1成分である触媒粉末とした。この触媒粉末の組成はTi/W/V=91/5/4(原子比)である。一方、1.33×10<sup>-2</sup>wt%の塩化白金酸(H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O)溶液1リットルに、微粒シリカ粉末(富田製陶社製、マイコンF)500gを加えて砂浴上で蒸発乾固し、空気中500℃で2時間焼成して0.01wt% Pt·SiO<sub>2</sub>を調製し、第2成分の触媒粉末とした。

【0028】次に、第1成分20kgと第2成分202g

にシリカ・アルミナ系無機纖維5.3kg、水17kgを加えてニーダーで混練し、触媒ペーストを得、これとは別に、Eガラス製纖維でできた網状物にチタニア、シリカゾルおよびポリビニルアルコールのスラリを含浸し、150℃で乾燥して触媒基材とし、この触媒基材間に前記触媒ペーストを挟持させて圧延ローラを通して圧延して板状体とし、この板状体を12時間大気中で風乾した後、500℃で2時間焼成して脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒とした。

【0029】得られた脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒を流通式反応器に充填し、表1の条件Aに示した条件により、ストリッピング後の排ガスを模擬した模擬ガスを用いてNH<sub>3</sub>分解試験を行ったところ、反応器出口のNH<sub>3</sub>濃度は4.5ppm、NOは0.8ppm、N<sub>2</sub>Oは20.9ppmで、NH<sub>3</sub>除去率は97%であった。なお、上記触媒における(第2成分)/(第1成分)比は1/99であり、Pt含有量は触媒基材、無機纖維を除いて2ppmであった。

#### 【0030】実施例2

実施例1の1.33×10<sup>-2</sup>wt%塩化白金酸(H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O)溶液を、3.32×10<sup>-2</sup>wt%の塩化イリジウム(IrCl<sub>4</sub>)を2.17×10<sup>-2</sup>wt%含有する液に変え、(第2成分)/(第1成分)比を2/98とした以外は上記実施例1と同様に触媒を調製し、得られた触媒を用いて実施例1と同様のNH<sub>3</sub>分解試験を行ったところ、反応器出口のNH<sub>3</sub>濃度は5.0ppm、NOは2ppm、N<sub>2</sub>Oは16ppmで、NH<sub>3</sub>除去率は96%であった。なお、本触媒中のIr/Pt重量比は1であり、Pt+Ir含有量は触媒基材・無機纖維を除いて5ppmであった。

#### 【0031】実施例3

実施例2の塩化イリジウムを硝酸ロジウムに変えた以外は同様にして触媒を調製し、実施例2と同様のNH<sub>3</sub>分解試験を行ったところ、反応器出口のNH<sub>3</sub>濃度は10ppm、NOは5ppm、N<sub>2</sub>Oは18ppmで、NH<sub>3</sub>除去率は94.7%であった。

#### 【0032】比較例1

コーディエライト担体(セル数200セル/インチ、セル厚み0.3mm)にチタニアゾル(TiO<sub>2</sub>含有量30wt%)を含浸した後、150℃で乾燥し、再びチタニアゾルを含浸し、150℃で乾燥した後、500℃で2時間焼成して得られた触媒担体に対し、ジニトロジアンミン白金の水溶液をPtが0.1wt%になるように含浸した後、150℃で乾燥し、550℃で2時間焼成して酸化触媒とし、これとは別に、実施例1で用いた、脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒の第1成分のみを用いて同様に調製して還元触媒とした。

【0033】次いで、実施例1と同様の流通式反応器を二つ並設し、前流側の反応器内に上記酸化触媒を、後流側の反応器内に上記還元触媒をそれぞれ充填し、実施例

1～3と同様のストリッピング後の排ガスを模擬した模擬ガスを流して表1の条件Bの条件でNH<sub>3</sub>分解試験を行ったところ、酸化触媒反応器出口のNH<sub>3</sub>濃度は250 ppm、NOは250 ppm、N<sub>2</sub>Oは900 ppmで、NH<sub>3</sub>除去率は99.5%であった。また、還元触媒反

応器出口のNH<sub>3</sub>濃度は3 ppm、NOは5 ppm、N<sub>2</sub>Oは900 ppmで、NH<sub>3</sub>除去率は99.5%であった。

【0034】

【表1】

項目	条件 A	条件 B
ガス量	128 L/h	同上
ガス組成	NH <sub>3</sub> 3000 ppm H <sub>2</sub> O 28%、残空気	同上
温度	400 °C	酸化触媒層：280 °C 還元触媒層：350 °C
面積速度	6 m/h	酸化触媒塔：17m/h 還元触媒塔：12m/h

実施例1～3および比較例1の結果を表2にまとめて示す。なお、NH<sub>3</sub>除去率は、下記式に従って求めた。

【0035】

【数1】

$$NH_3\text{除去率} = \frac{(入口NH_3\text{ ppm} - 出口NH_3\text{ ppm})}{入口NH_3\text{ ppm}} \times 100\% \quad (1)$$

【0036】

【表2】

	出口NH <sub>3</sub> (ppm)	出口NO(ppm)	出口N <sub>2</sub> O(ppm)	NH <sub>3</sub> 除去率 (%)
実施例1	4.5	0.8	20.9	97
〃2	5.0	2	16	96
〃3	10	5	18	94.7
比較例1 酸化触媒塔：250 還元触媒塔：3	250	250	900 900	90 99.5

【0037】表2において、比較例1の場合は、酸化触媒反応器出口におけるNH<sub>3</sub>、NOおよびN<sub>2</sub>O濃度がそれぞれ250、250および900 ppmとなっており、このうちNH<sub>3</sub>とNOは後流側の還元触媒の下で反応してN<sub>2</sub>となるので、還元触媒反応器出口における濃度がそれぞれ3 ppm、5 ppmであったが、前記酸化触媒反応器で発生したN<sub>2</sub>Oは還元触媒上では分解されないために、還元触媒反応器出口におけるN<sub>2</sub>O濃度は、酸化触媒反応器出口と変わらず900 ppmであった。これに対して、実施例1～3では触媒反応器出口におけるNOは数ppm、N<sub>2</sub>Oは16～21 ppmであった。このことから本発明方法によれば、有害なN<sub>2</sub>Oの発生量を從

来技術に較べて大幅に低減できるうえ、触媒塔を従来の2塔式から1塔式にして設備費および運転費を削減できることが分かる。

【0038】図4は、表3に示した条件で、実施例1の脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒および比較例1の酸化触媒におけるNH<sub>3</sub>分解率とNH<sub>3</sub>分解時におけるNO生成量およびN<sub>2</sub>O生成量の温度特性を示す図である。なお、NH<sub>3</sub>除去率は上記と同様にして求め、NOまたはN<sub>2</sub>O発生率は、下記式に従って求めた。

【0039】

【数2】

$$NO, N_2O\text{発生率} = \frac{\text{出口NO, N}_2O\text{ ppm}}{\text{入口NH}_3\text{ ppm}} \times 100\% \quad (2)$$

【0040】

【表3】

項目	条件
ガス量	128 L/h
ガス組成	NH <sub>3</sub> 3000 ppm H <sub>2</sub> O 28%、残空気
温度	200 ~ 450 °C
面積速度	17 m/h

図4において、NH<sub>3</sub>除去率の温度特性は実施例1触媒および比較例1触媒ともほぼ等しく、300°C以上ではほぼ100%であるが、比較例1の触媒では各温度におけるNOおよびN<sub>2</sub>O発生率が高いことが分かる。これに対し、実施例1の触媒では250~450°Cの温度域においてもNOおよびN<sub>2</sub>Oの発生率が低く、NH<sub>3</sub>の1%以下となっている。このことから、本発明に用いられる、脱硝機能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒は250~450°Cの広い範囲でNO<sub>x</sub>の発生を抑制しつつNH<sub>3</sub>をほぼ完全に分解できることが分かる。

#### 【0041】

【発明の効果】本願の請求項1に記載の発明によれば、地球温暖化に悪影響を及ぼすN<sub>2</sub>Oなどの二次公害物質を発生させることなくNH<sub>3</sub>含有排水中のNH<sub>3</sub>を分解することができる。また、従来2塔必要だった触媒反応塔を1塔にすることができる。本願の請求項2に記載の発明によれば、上記発明の効果と同様、NH<sub>3</sub>分解時に

発生し易いNOやN<sub>2</sub>Oの発生を抑えてNH<sub>3</sub>含有排水中の前記NH<sub>3</sub>を効果的に分解処理することができる。

【0042】本願の請求項3に記載の発明によれば、上記発明の効果に加え、NH<sub>3</sub>含有排水中の前記NH<sub>3</sub>を効率よく気相中に放散させることができる。本願の請求項4に記載の発明によれば、上記発明の効果に加え、最適温度で、NH<sub>3</sub>の分解率をより向上させることができる。本願の請求項5に記載の発明によれば、下水またはし尿処理施設から排出されるNH<sub>3</sub>含有排水中の前記NH<sub>3</sub>を効果的に分解処理することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いる、脱硝活性を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒の細孔モデルを示す図。

【図2】本発明の一実施例の装置系統を示す図。

【図3】本発明の他の実施例の装置系統を示す図。

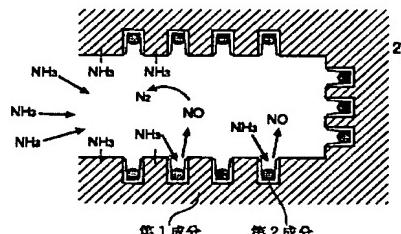
【図4】本発明に用いる触媒と従来技術で用いる触媒の性能を比較した図。

【図5】従来技術の装置系統を示す図。

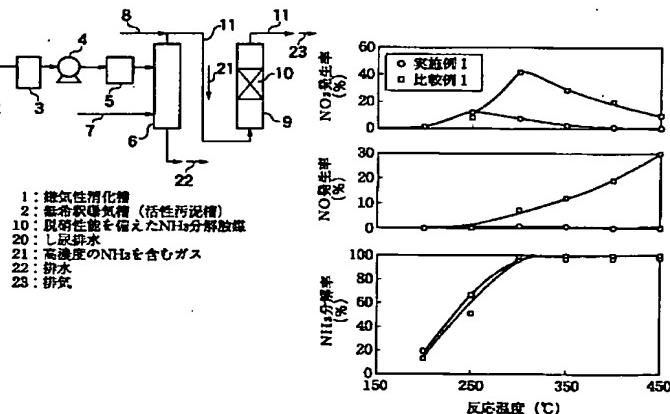
#### 【符号の説明】

1…嫌気性消化槽、2…無希釈曝気槽（活性汚泥槽）、3…タンク、4…ポンプ、5…予熱器、6…ストリッピング塔、7…キャリアガス、8…希釈空気、9…触媒塔、10…脱硝性能を備えたNH<sub>3</sub>分解触媒、11…ダクト、12…燃焼灰、13…脱硫排水、14…ろ過器、15…電気透析装置、16…酸化触媒、17…触媒塔、18…還元触媒、20…し尿排水、21…高濃度のNH<sub>3</sub>を含むガス、22…排水、23…排気。

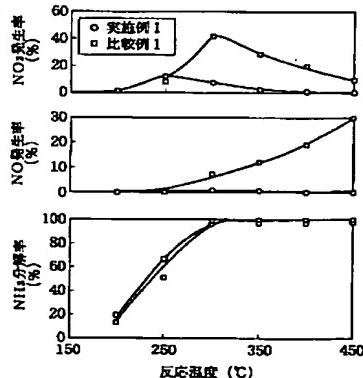
【図1】



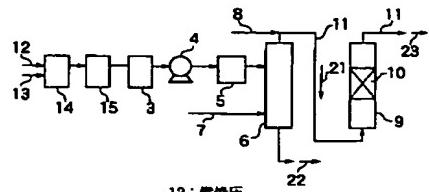
【図2】



【図4】

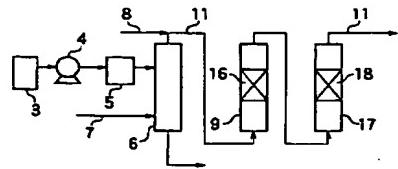


【図3】



12: 燃焼灰  
13: 脱硫脱水  
14: フィルタ  
15: 開閉弁  
16: 電気透析装置

【図5】



3: タンク  
4: ポンプ  
5: 開閉弁  
6: ストライピング塔  
7: キャリニアガス  
8: 吸収空気  
9: 触媒塔  
11: ダクト  
16: 酸化触媒  
17: 放熱塔  
18: 過元触媒

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D037 AA11 AB12 BA23 BB01 BB02  
BB05 BB06 CA09 CA11  
4D038 AA08 AB29 BB01 BB15 BB16  
4D048 AA08 AB01 AB02 BA03Y  
BA06X BA07X BA11Y BA13X  
BA23X BA26Y BA27X BA30X  
BA31Y BA33X BA39X BA41X  
BB08 CA01 CC38 CC39 CC47  
CC50 CC52  
4G069 AA03 BA01A BA02A BA02B  
BA03A BA03B BA04A BA04B  
BA07A BA14B BB02A BB02B  
BB04A BB04B BC50A BC54A  
BC54B BC59A BC60A BC60B  
BC71A BC71B BC72A BC74A  
BC74B BC75A BC75B CA05  
CA07 CA08 CA10 CA11 CA13  
CA17 EA03Y EA11 EA13  
EE08 EE09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**